

SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 16-19 February 1999, Houston, Texas. – SPE Paper 50751.

5. Шахно О. В. Состав макромолекулярных металлокомплексов в полиэлектролитных гидрогелях на основе функционализированных полиакриламидов, сшитых ацетатом хрома (III) / О. В. Шахно, Е. В. Гринюк, Л. П. Круль // Докл. НАН Беларуси. – 2013. – Т. 57, № 3. - С. 63–69.

УДК 678.674+677.027.625.16

Л. Б. Якимцова, доц., канд. хим. наук (БГУ, г. Минск);
Э. Т. Крутько, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ИОНООБМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Придание высокомолекулярным соединениям ионообменных свойств достигается введением карбоксильных групп в основную цепь полимера, что приводит к появлению новых и значительному изменению технически важных свойств полимерных материалов, таких как ионообменные свойства, изменение прочности, теплостойкости, газо- и паропроницаемости, адгезионных характеристик и др. [1]. Карбоксилсодержащие полимеры полимеризационного типа обычно получают сополимеризацией виниловых мономеров с ненасыщенными карбоновыми кислотами или их эфирами, а также прививкой ненасыщенных карбоновых кислот на полимерные матрицы, реакциями полимераналогичных превращений на полимерных субстратах. Получение же карбоксилсодержащих полимеров поликонденсационного типа, в частности, полиэфиров путем сополиконденсации мономеров весьма затруднительно, поскольку карбоксильные группы мономера, являясь реакционноспособными, участвуют в процессе образования макромолекулярных цепей. В этой связи для получения карбоксилсодержащих полиэфиров наиболее приемлемы методы полимераналогичных превращений.

В данной работе показана принципиальная возможность получения ионообменного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) путем озонирования модифицированного ПЭТФ с последующим разложением синтезированных полимерных озонидов. Установлена принципиальная возможность получения ионообменного ПЭТФ путем озонирования модифицированного диметилловым эфиром бицикло(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (ДМЭ-АБГК) полиэтилентерефталата с последующим разложением синтезированных полимерных озонидов.

Диметилловый эфир бицикло(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты синтезировали, используя в качестве исходного продукта ангидрид бицикло(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (АБГК).

АБГК получали конденсацией циклопентадиена с малеиновым ангидридом по реакции Дильса-Альдера [2] (рисунок 1) следующим образом: в реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, вводили расчетное количество малеинового ангидрида, растворенного в свежеперегнанном бензоле, затем медленно при интенсивном перемешивании с избытком добавляли циклопентадиен, поддерживая температуру реакционной среды 40°C. После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы ангидрида бицикло(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси бензол : петролейный эфир (1:1), получали АБГК с выходом 60%, из которого синтезировали диметилловый эфир.

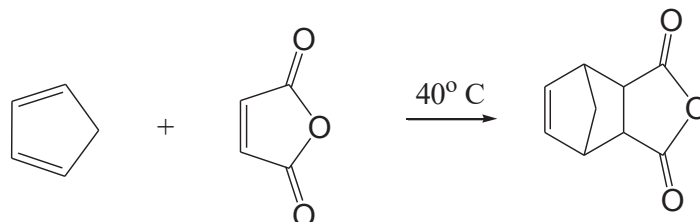


Рисунок 1 – Схема получения АБГК по реакции Дильса-Альдера

Синтез модифицированного ПЭТФ осуществляли в две стадии. На первой стадии проводили реакцию переэтерификации диметилловых эфиров терефталевой кислоты и диметиллового эфира бицикло(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (модификатор) этиленгликолем с образованием диэтиленгликоль производных дикарбоновых кислот с выделением низкомолекулярного соединения – метанола. Процесс протекает в присутствии каталитических количеств ацетата марганца.

Вторая стадия синтеза полимера, протекающая в расплаве, катализируется оксидом сурьмы. При введении вышеуказанного модифицирующего компонента в структуру основной цепи макромолекул сложного полиэфира в них появляются алициклические группировки с неопределенными (олефиновыми) связями, способными взаимодействовать с окислителями (рисунок 2).

В результате протекания окислительных процессов в структуре синтезированного высокомолекулярного соединения появляются дополнительно к концевым новые карбоксильные группы (рисунок 3).

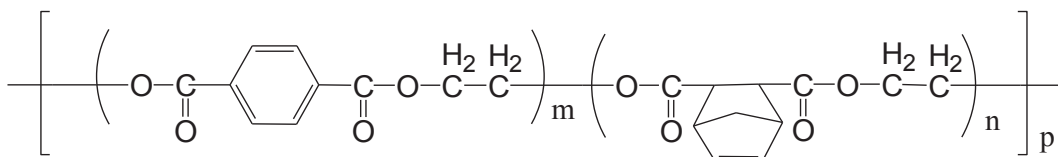
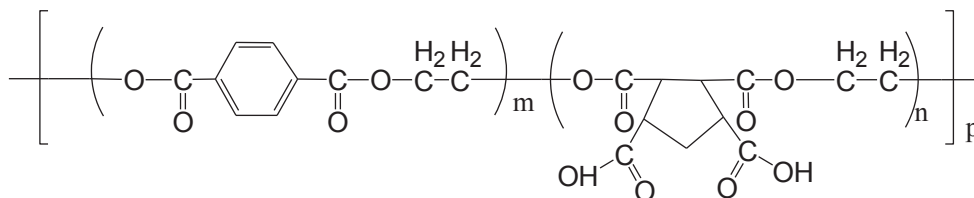


Рисунок 2 – Формула полиэтилентерефталата, содержащего звенья бицикло-(2,2,1)-гепт-5-еновой структуры



**Рисунок 3 – Формула полиэтилентерефталата с ионогенными группами бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты
($m = 0,97$; $n = 0,03$; $p = 52$)**

Известно, что среди окислителей наиболее высокоселективным по отношению к олефиновым связям при получении кислот является озон. В этой связи в данной работе для изучения возможности проведения реакций полимераналогичных превращений на полиэтилентерефталате, модифицированном диметилловым эфиром бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты, содержащим в структуре молекулы неопределенную связь, использовали озон. Для этого через 3–5% растворы образцов модифицированных полимеров, содержащих 1–10 мол. % звеньев бицикло-гептеновой структуры, в дихлоруксусной кислоте или в смеси тетрачлорэтана и трихлоруксусной кислоты (1:1) пропускали озон при температуре 0–10°C. Последующее разложение полимерных озонидов проводили в присутствии молекулярного кислорода при скорости его подачи 150 мл/мин., или надуксусной кислоты при 60–80°C с выделением целевых продуктов.

После переосаждения полученных соединений определяли их характеристики – температуру плавления, вязкость, содержание карбоксильных групп. Как показали результаты испытаний, синтезированный ПЭТФ содержал от $58 \cdot 10^{-6}$ до $415 \cdot 10^{-6}$ г-экв / г карбоксильных групп. Статическая обменная емкость модифицированного ПЭТФ, обладающего ионообменными свойствами, находилась в диапазоне от 0,06 до 0,48 мг-экв / г, что почти на два порядка превышает исходные образцы.

Принимая во внимание то, что немодифицированный ПЭТФ не имеет реакционноспособных карбоксильных групп в основной цепи макромолекулы (за исключением концевых), синтез макромолекул этого сложного полиэфира с ионогенными бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты группами в составе макромолекул, открывает широкие возможности для дальнейшей модификации крупнотон-

нажно производимого в Республике Беларусь полимера. Использование такого полиэфира в качестве стабилизатора ПЭТФ при производстве кордных волокон и тканей, применяемых в технологии изготовления резинотехнических изделий, шин различного назначения и многих других изделий технического назначения позволит повысить адгезионную связь полиэфирного корда с полимерной основой за счет чего улучшить качество производимой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
2. Травень В. Ф., Щекотихин А. Е. Практикум по органической химии. – Бином, 2014. – С. 188.

УДК 678.04

Ж. С. Шашок, проф., д-р техн. наук;
Е. П. Усс, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);
С. Н. Каюшников, нач. инж.-техн. центра, канд. техн. наук;
А. Ю. Люштык, нач. лаб. – гл. химик (ОАО «Белшина», г. Бобруйск);
О. В. Карманова, зав. кафедрой ТОСиПП, д-р техн. наук;
С. Г. Тихомиров, проф., д-р техн. наук
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С БУТИЛОВЫМ РЕГЕНЕРАТОМ

Регенерированный каучук представляет собой смесь каучука, технического углерода, масла, оксида цинка, стеариновой кислоты и других ингредиентов, используемых в исходных соединениях [1–3]. Одним из перспективных путей вторичного использования резины является применение регенерата в составе композиций для обувной и автомобильной промышленности, что позволяет уменьшить не только себестоимость продукции, но решить ряд экологических проблем [4, 5]. При радиационной регенерации резин на основе бутилкаучука с помощью процесса деструкции получается сырье с заданными пластическими свойствами. Изменяя дозу облучения, можно регулировать свойства регенерата: чем больше доза, тем пластичнее получается продукт. В зависимости от применяемого сырья можно получать регенерат для разных областей использования. Так, из резины на основе бутилкаучука смоляной вулканизации после облучения можно получить регенерат, применяемый в качестве добавок при производ-